

粉末压片-X射线荧光光谱法 与红外吸收光谱法联合测定萤石中各组分

俭云

(沈阳有色金属研究院, 沈阳 110001)

摘要 采用粉末直接压片法,用X-射线荧光光谱法^[1]测得萤石中Ca总量,Fe₂O₃,P,SiO₂,K₂O的含量,再用红外吸收光谱法测得样品中碳含量,换算得到CaCO₃中的钙含量,进一步求得萤石中CaF₂含量。此方法简便、准确。用9个标准物质制定了工作曲线,并进行了自测,另用该系列中5号样品(GBW07254)进行准确度和精密度测试,结果令人满意。

关键词 萤石;X-射线荧光光谱法;基体校正;直接粉末压片法;红外吸收光谱法

中图分类号:O657.34;TH744.15 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2014)01-0050-03

Analysis of Component in Fluorite Using Pressed Powder Pellet X-ray Fluorescence Spectrometry Combined with Infrared Spectroscopy

XIAN Yun

(CNMC Shenyang Non-ferrous Metal Research Institutes, Shenyang, Liaoning 110001, China)

Abstract After fluorite powder was directly pressed into pellet, the total content of Ca and the contents of Fe₂O₃, P, SiO₂ and K₂O were all analyzed with X-ray fluorescence spectrometry. Furthermore, the carbon content of the pellet was analyzed with infrared absorption spectrometry. Based on the carbon content in the pellet, the calcium content in CaCO₃ was calculated. Then the CaF₂ content in fluorite were obtained. This method is simple and accurate. A working curve was made using nine certified reference material and used to test the method. In addition, the No 5[#] in the certified reference material series (GBW07254) was used to test the accuracy and precision of the method and the results are satisfactory.

Keywords fluorite; XRF; matrix correction; direct powder pressured sample; infrared absorbed method

0 前言

萤石是一种很重要的非金属矿物原料,具有广泛的工业用途。

在冶金工业生产中,要求对萤石成分进行快速准确地分析。湿法化学分析操作复杂、周期长;用X-射线荧光光谱法分析萤石,都为玻璃熔片法,尽管此方法在一定程度上消除或减轻了矿物效应和基体效应带来的影响,但是在制样过程中,却也有诸多

问题:例如均匀度、脱模困难、表面产生玻璃纹等,并且制样耗时,成本较高。本文采用粉末压片-X-射线荧光光谱法与红外吸收光谱法联合测定萤石中的Ca, Si, P, S, Fe, K, C等7种元素,研究了最佳制样条件及仪器测量条件,适当进行了基体校正,消除了元素间的吸收增强效应,分析结果精密度、准确度高,分析速度快^[1-3]。

收稿日期:2013-11-12 修回日期:2013-11-22

作者简介:俭云,女,工程师,主要从事铁合金、矿石产品中的化学成份分析研究。E-mail: naoyun8085@163.com

1 实验部分

1.1 试样制备

样品在 105~110 ℃烘箱烘干 1 h,用 PVC 塑环在粉末压样机上压制成直径为 40 mm,厚度为4 mm 的样片。压片的强度,应选择极限强度,这样可以使密度更接近,减少粒度影响。

1.2 标准样品

选用了 10 种标准物质,其标准号和研制单位见表 1。用其中 9 个标准样品制定了工作曲线,选 5 号标准样品作为未知样,来考察工作曲线的可靠性。

1.3 仪器与测量条件

XRF-1800 型顺序式 X-射线荧光光谱仪(日本岛津仪器公司);4 kW 钨靶 X 射线管;HCS878A 型红外碳硫仪(四川旌科仪器公司);BP-1 型粉末压样机(丹东北苑仪器公司)。

电压和电流选择:对萤石中的 Fe,Ca,K,S,P,Si 各元素的测量,电压电流都选择 30 kV×100 mA,将轻元素的荧光灵敏度强度提高至最佳,不更换电压和电流,以利于系统稳定和减少因更换电流、电压而增加的时间。具体测量条件详见表 2。

表 1 标样信息
Table 1 Information about the certified reference materials

编号	标准号	研制单位
1	YSB14796-02	武汉技术中心
2	GBW07252	武汉钢铁公司钢铁研究所
3	GBW07251	武汉钢铁公司钢铁研究所
4	GBW07254	武汉钢铁公司钢铁研究所
5	GBW07250	武汉钢铁公司钢铁研究所
6	GBW07253	武汉钢铁公司钢铁研究所
7	BH0120-11W	武汉钢铁公司钢铁研究所
8	GSBD50001-93	上海进出口商品检验局
9	YSBL13701-94	鞍钢技术中心
10	YSB14795-02	武汉钢铁公司钢铁研究所

表 2 分析元素及测量条件
Table 2 Analyzed elements and measurement conditions

元素	电压/ kV	电流/ mA	分析线	分晶体	探测器	PHA/kV		测量 模式	准直器	衰减器	测量时 间/s
						上限限	下限				
Fe	30	100	K α	LiF	SC	25	75	P	Std	关	10
Ca	30	100	K α	LiF	FPC	25	75	P	Std	开	10
K	30	100	K α	LiF	FPC	20	68	P	Std	关	10
S	30	100	K α	Ge	FPC	14	62	P	Std	关	10
P	30	100	K α	Ge	FPC	20	80	P	Std	关	10
Si	30	100	K α	PET	FPC	25	75	P	Std	关	10

2 结果与讨论

2.1 基体效应及其处理

在萤石中,主量成份依次是:CaF₂, SiO₂, Fe₂O₃,也含有较低含量的 K,S 和 P,Al 等元素。元素间的基体效应比较明显,岛津公司的分析软件提供了基体元素间的校正方法。本实验对 Si,Al,Fe,Ca,P,S 等进行了相互间的吸收和增强校正,效果

良好。

2.2 样品测定

2.2.1 X-射线荧光光谱测定结果

选用 5 号萤石标准样品(GBW07250)进行了 6 次测量,作为该套标样的工作曲线对未知样品测量的准确度和精确度的考核。其 6 次测量的平均值、标准偏差、相对标准偏差及其与标准示值的对比列于表 3 中。

表 3 5 号 GBW07250 萤石标样测量结果
Table 3 Measurement results for No 5[#] GBW07250 fluorite sample /%

元素	标准值	测量平均值	标准偏差	相对偏差	元素	标准值	测量平均值	标准偏差	相对偏差
Fe ₂ O ₃	0.209	0.178	0.001	0.619	Ca 总	43.70	43.44	0.06	0.15
K ₂ O	0.044	0.032	0.010	32.136	S	0.045	0.042	0.005	12.875
P	0.001 3	0.001 3	0.000 1	9.268 4	SiO ₂	14.15	14.22	0.04	0.29

由以上结果可知,Fe₂O₃,Ca,SiO₂ 的结果较为理想;K₂O,S,P 结果偏差较大。本方法用来测定萤石中的 Ca 总量,结果准确可靠。

2.2.2 红外吸收光谱法测定 C 含量

采用红外吸收光谱碳硫分析仪对 10 个萤石标准样品分别进行了 5 次测定,测量 C 的平均值及换

算成 CaCO_3 , CaCO_3 中 Ca 含量和 CaCO_3 的标准值见表 4。

表 4 标准样品的测定结果

Table 4 Measurement results for the certified reference samples /%

编号	测定 C 值	换算 CaCO_3 值	换算 Ca 值	CaCO_3 标准值
1	0.035	0.29	0.116	0.30
2	0.003	0.025	0.01	0.02
3	0.003	0.025	0.01	0.02
4	0.033	0.275	0.11	0.27
5	0.003	0.025	0.01	0.02
6	0.003	0.025	0.01	0.02
7	0.078	0.65	0.26	0.66
8	0.042	0.35	0.14	0.33
9	0.052	0.43	0.172	0.42
10	0.072	0.60	0.24	0.62

由表 4 可知,通过红外吸收光谱碳硫分析仪测定样品中的 C 再换算成 CaCO_3 含量,由此确定的萤石中 CaCO_3 含量准确、可靠。

2.2.3 CaF_2 含量的确定

由 X-射线荧光光谱法测定 Ca 的总量减去由红外吸收光谱碳硫仪测定 C 含量进而换算得到碳酸钙中的 Ca 含量,得到 CaF_2 中的 Ca 含量,从而确定 CaF_2 的含量。对 10 种标准样品的测定结果见表 5。

由表 5 可见,该方法测定结果在允许误差范围之内,结果准确度高。

但绝大多数萤石中的 CaCO_3 含量都很低,在日常的生产过程中, CaF_2 是主要的分析对象,在要求快速分析的炉前生产中,可以忽略 CaCO_3 中的 Ca 含量,直接用 X-射线荧光光谱法测定出的 Ca 总量,换算得到 CaF_2 量,系数为 0.512 8。在用 X-射线荧光光谱法分析过程中,F 作余量处理。

表 5 标样 CaF_2 的测量结果

Table 5 Results of the determination of CaF_2 for No. 1[#]-10[#] certified reference samples /%

编号	Ca 总量	由 C 换算 Ca	CaF_2 中的 Ca	换算 CaF_2	CaF_2 标准值	绝对误差
1	47.96	0.116	47.84	93.29	93.74	-0.45
2	47.45	0.01	47.44	92.51	92.57	-0.06
3	46.30	0.01	46.29	90.27	90.87	-0.60
4	50.19	0.11	50.08	97.66	98.59	-0.90
5	48.54	0.01	48.53	94.64	94.91	-0.27
6	43.44	0.01	43.43	84.69	85.21	-0.52
7	45.43	0.26	45.17	88.08	88.54	-0.48
8	50.64	0.14	50.50	98.48	98.90	-0.42
9	27.59	0.172	27.42	53.47	53.75	-0.28
10	47.77	0.24	47.53	92.69	93.28	-0.41

3 结语

通过对此 10 个标准物质的分析,其绝对误差都在 1% 以内,大部分在 0.5% 以下。主含量 CaF_2 、 Fe_2O_3 和 SiO_2 的 6 次分析的相对偏差都在 1% 以内。实验证明此方法简便快速,结果准确可靠。此方法已在我单位实际应用。

参考文献

[1] 章连香,符斌. X-射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中国无机分析化学,2013,3(3):1-7.
[2] 商英,王彬果,赵靖,等. X 射线荧光光谱法测定钾长石、钠长石中多种元素[J]. 中国无机分析化学,2012,2(2): 27-29.
[3] 徐本平. 红外吸收光谱法测定钒铝合金中的碳和硫[J]. 中国无机分析化学,2013,3(2):66-70.